

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003327

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

A61K 6/083

C09D 4/02

C09D 5/00

(21)Application number : 2000-184606

(71)Applicant : KANSAI RESEARCH INSTITUTE

(22)Date of filing : 20.06.2000

(72)Inventor : KAWAHARA HARUYUKI

MAKITA TERUO

YASUDA NORIMOTO

KAWAHARA MASARU

NAKAI HIROMASA

(54) TRANSLUCENT TOOTH-COATING COMPOSITION FOR TOOTH FOR FINISHING THEREOF AFTER ITS BLEACHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a translucent tooth-coating composition for preventing or delaying polluted coloring of teeth by forming coat on the surfaces of teeth and smoothing teeth surfaces while developing whiteness similar to that of diffused reflection of light in a translucent tooth-coating composition for finishing applied after bleaching treatment of natural teeth in dental field.

SOLUTION: This translucent tooth-coating composition for teeth for finishing thereof after their bleaching consists mainly of 8-80 wt.% multifunctional acrylate monomer, 16-80 wt.% low boiling point solvent, 0.3-5 wt.% visible light polymerization initiator and 1-20 wt.% titanium dioxide and has 60-95% light transmittance of a cured film. A composition comprising tri or more poly- functional acrylate monomer, a low boiling point solvent which is an acrylate monomer having  $\leq 120^{\circ}\text{C}$  boiling point, a camphor quinone as visible light polymerization initiator and titanium dioxide having 1  $\mu\text{m}$  size can especially be utilized as the coating composition. Phosphate-based adhesive monomer is preferably further added to the composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the translucency tooth covering constituent for finish applied mainly after bleaching processing of a natural-tooth fang in the field of dentistry medicine.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the odontotherapy in recent years, the bleaching therapy of a tooth is performed from hope that a woman with the strong especially young request which is going to improve the aesthetics of a tooth train wants to make a gear tooth white.

[0003] A natural tooth is discolored or colored by the deposition of the colored matter of luxury goods, such as tobacco, coffee, and tea incrustation, and propagation of pigment producing bacteria. moreover, discoloration of a tooth -- that of the prosthetic dentistry metallic material within the oral cavity -- or there is exogenous discoloration under the effect of a colored metal salt. Furthermore, a tooth may be discolored also under the effect by chemicals, such as a fluorine, or drugs like a tetracycline. Furthermore, it discolors according to what there is endogenous tooth discoloration, for example, is depended on aging, a metabolic error, or heredity, other dental failures, etc. And in the object of a bleaching therapy, exogenous discoloration fits also to endogenous discoloration from the first.

[0004] As a means of an aesthetics improvement of these discolored teeth, the bleaching therapy is performed from the former. In order that peroxidation agents and reducing agents, such as a hydrogen peroxide and urea peroxide, and the pharmacological action which used an acid and alkali may be used in addition to this and bleaching may promote the bleaching effectiveness further recently, using heating and an optical exposure together is also carried out.

[0005] Although it is then about an artificial-tooth fang as a conventional technique, the constituent of the photopolymerization nature for giving a lubricative property to the front face of a resin system artificial-tooth fang is well-known. For example, applying on the front face of a resin system artificial-tooth fang and the resin paste with which it filled up to crown circles, making it harden to JP,63-183904,A, JP,63-183905,A, and JP,3-265612,A in a light field, and giving a lubricative property to them with the light hardenability constituent which consists of a multi-organic-functions system acrylic monomer, a solvent, and a photopolymerization initiator, is indicated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the bleaching method of the above-mentioned natural tooth, colored matter and pigment producing bacteria, such as tobacco and tea incrustation, carried out deposition to the gear-tooth front face gradually after a while after the therapy, and it had a relapse into the color before bleaching in many cases. Furthermore, many cases where a plaque on the contrary became easy to adhere to a tooth front face were accepted harder [ bleached ].

[0007] This cause is seen for much micropores and others, and various microscopic defects to be discovered to the enamel surface after bleaching with the operation to the enamel substrate of the bleaching agent of a peroxide and others. Although the microscopic defect produced on the tooth front face by bleaching, on the other hand, also serves as an element which makes a gear tooth discover white by optical scattered reflection, it is easy to carry out the deposition of the foreign pollutant in the oral cavity to coincidence, and it is thought that the operation which stimulates dental coloring is also carried out.

[0008] And in order to mitigate back track of the color after bleaching, in the operating person, finishing polish of a bleaching gear tooth took an effort and time amount to the bleaching activity, it is points, like there is the need of cutting down coloring nature ingesta, such as coffee, cola, and Calais, for two days immediately after bleaching, and another side and a patient had difficulties, like it is very troublesome also for a patient.

[0009] However, about the attempt which is going to solve the above-mentioned trouble relevant to the above-

mentioned tooth bleaching therapy, it is not suggested to said JP,63-183904,A at all. Although artificers proposed the transparency tooth coating for after [ tooth bleaching ] finish in the application for patent No. 086336 [ 2000 to ], already If a tooth bleaching side is made to apply - harden a transparent tooth covering constituent, since a resin coat will cover the microscopic defect section produced by bleaching, also although it is very effective for discoloration prevention of a bleaching tooth Make the optical scattered reflection based on the microscopic defect section decline, the effectiveness which discovers a gear tooth white by bleaching is made to fall, and, in addition, the dissatisfaction remains in respect of the tooth whitening immediately after a bleaching therapy.

[0010] Although this invention carries out osmosis restoration also of the microscopic defect discovered on a tooth front face at the time of bleaching in view of the above-mentioned trouble relevant to the above-mentioned tooth bleaching therapy Form the coat which can reproduce a color tone similar to the color tone (the whiteness based on the optical scattered reflection by the microscopic defect is also included) of a bleaching side on the surface of a tooth, and, moreover, a tooth front face is made smooth. It is going to offer the translucency tooth covering constituent for the finish for preventing or delaying discoloration by resoiling of the tooth after bleaching. This invention is to also provide antisticking of a hyperesthesia, dentine strengthening, or a plaque with the useful translucency tooth covering constituent for after [ tooth bleaching ] finish further.

[0011]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by making it a white translucency, this constituent having contained 0.5 - 10wt% white inorganic impalpable powder further, and having used light transmittance of a hardening coat as 60 - 95%, although this invention was a tooth covering constituent containing a 10 - 80wt% polyfunctional acrylate monomer, a 20 - 80wt% low boiler, and a 0.4 - 5wt% light polymerization initiator for after [ tooth bleaching ] finish.

[0012] Since such a translucency is chiefly based on white inorganic impalpable powder, the hardening coat of this constituent originates in white inorganic impalpable powder, the reflection factor to 5 - 40% is shown and the appearance of a hardening coat is made into white, the white color tone to which the tooth front face which applied this translucency tooth covering constituent compounded the whiteness of a tooth proper and the reflected light whiteness of white pigments is acquired. This invention is this semantics and offers the whitening agent applied to a tooth after bleaching finishing.

[0013] The translucency tooth covering constituent of this invention is an acrylate system photoresist constituent, by applying to the bleached tooth front face shows the outstanding permeability over a tooth, although osmosis restoration also of the microscopic defect discovered on a tooth front face at the time of bleaching is carried out, moreover a smooth coat can be formed in a tooth front face, and this coat can maintain a tooth front face at smooth nature over a long period of time.

[0014] Furthermore, making a coat translucent white and maintaining the whiteness (the whiteness based on the optical scattered reflection by the microscopic defect also being included) of the vital tooth of a tooth bleaching side by combination of white inorganic impalpable powder, white can be emphasized with white inorganic impalpable powder, and dental whiteness can be made to pull up further.

[0015] Furthermore, since this smooth coat shows high resistance to contamination, it can prevent contamination coloring of a tooth. Thereby, gear-tooth white with the bleached beautiful tooth is maintainable over a long period of time through this translucent coat on the front face of a tooth.

[0016] Moreover, the high contamination resistance of this coat can make plaque antisticking discover not only over the discoloration (back track discoloration) prevention after the above tooth bleaching but over a long period of time. Furthermore, since a coat can control a hyperesthesia, moreover strengthens surface dentine and has acid resistance with prevention of contamination, it is effective in caries prevention especially.

[0017]

[Embodiment of the Invention] As a polymerization nature monomer, although a polyfunctional acrylate monomer is used In a polyfunctional acrylate monomer, first as a 2 functionality acrylate monomer Bisphenol A-diglycidyl methacrylate (Bis-GMA), Triethylene glycol methacrylate, a bis-METAKUROKISHI phenyl propane (Bis-MEPP), JI (methacryloxyethyl) trimethylhexamethylene JIURETAN, Ethylene glycol dimethacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate, Tetra-ethylene dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, neopentyl alcoholic dimethacrylate, TORIKURORO decane dimethacrylate, glycerol dimethacrylate, etc. can be used.

[0018] As for a polyfunctional acrylate monomer, acrylate monomers, such as for example, a tris (acryloxy oxy-) SHIANU rate, tetramethylolmethane triacrylate, TORIMECHIRORU pro pantry mecrylate, and pentaerythritol trimethacrylate, are contained as a 3 functionality acrylate monomer.

[0019] To a polyfunctional acrylate monomer, for example, pentaerythritol tetraacrylate, TORIMECHI low methane

tetraacrylate, etc. are available as a 4 functionality acrylate monomer.

[0020] 5 functionality acrylate monomers, such as dipentaerythritol pentaacrylate, and 6 functionality acrylate monomers of a polyfunctional acrylate monomer, such as dipentaerythritol hexaacrylate, are also still more nearly available.

[0021] Since using the acrylate monomer of three or more functionality promotes three-dimension hardening of a constituent and it tends to form a \*\*\*\*\* coat as spreading material to the tooth front face of this invention, it is desirable.

[0022] Although considering as 10 - 80wt% is desirable as for the content of the above-mentioned polyfunctional acrylate monomer, when the endurance of a hardening coat is low a little and exceeds 80wt%, less than [ 10wt% ], becoming \*\*\*\* generally and forming in a homogeneous paint film changes with difficulty. In respect of the balance of the spreading nature to a bleaching tooth flank, and the endurance of a hardening coat, 30 - 70wt%, coat formation has especially homogeneous 35 - 60wt%, and this content is desirable in respect of the reinforcement of that hardening coat being high etc.

[0023] It dissolves in the above-mentioned polyfunctional acrylate monomer, and in the case of spreading to a bleaching tooth, the low boiler used for the translucency tooth covering constituent of this invention has the function as a permeability grant agent in which this applied constituent helps osmosis on a tooth front face, in process of hardening, it volatilizes and leaves a polymer. Especially a low boiler has the effectiveness which evaporates as a steam by generation of heat in case the coat of this constituent hardens, for this reason promotes hardening of the coat by steamy oxygen cutoff.

[0024] Such a solvent can be chosen from a well-known thing as a thing of 100 degrees C or less of boiling points, for example, a methanol, ethanol, an acetone, and ethyl acetate can be used for it. It is because \*\*\*\*\* evaporation of this solvent can be carried out by generation of heat, this solvent is intermingled in a hardening coat and the fall of a coat on the strength is not affected, in case this constituent hardens the reason which especially this solvent makes 100 degrees C or less of boiling points by optical exposure.

[0025] A low boiler can also apply an acrylate system monomer with a low-boiling point of 120 degrees C or less, for example, methyl (meta) acrylate and its ethyl (meta) acrylate are still more nearly usable. If the polymerization nature acrylate monomer of a low-boiling point is used for a solvent, since it will react with the above-mentioned polyfunctional acrylate monomer and will polymerization-ize at the time of a light exposure, there is an advantage excellent in especially the slipping nature of the coat which did not remain in the paint film with the solvent and was hardened. Since the amount of generating steams in case this constituent hardens increases, the reason for making the boiling point into 120 degrees C or less is advantageous to promoting the hard facing nature of a hardening coat under the effect of an oxygen screening effect.

[0026] 20 - 80wt% of the content of this low boiler is desirable. The permeability to the microscopic defect on the front face of a tooth of a translucency tooth coat constituent etc. not only worsens, but less than [ 20wt% ], the content If it is for there to be few amounts of generating steams in case this constituent hardens (an oxygen screening effect worsening), and for trouble to occur in the hard facing nature of a hardening coat and 80wt% is exceeded It is because a low boiler becomes easy to remain in a hardening coat and a hardenability component not only stops being able to form a hardening coat easily few, but it has a bad influence on hardening coat reinforcement. 35 - 65wt% of especially the content of a low boiler is desirable from a viewpoint of balance with the permeability to a bleaching tooth front face, and the endurance of a hardening coat.

[0027] moreover -- although the light polymerization initiator applied to this invention is indispensable in order to stiffen the paint film of the translucency tooth covering constituent applied to the tooth front face by optical exposure -- a camphor quinone and full -- me -- non, benzyl, alpha-amino acetophenone, a thioxan ton, etc. can be illustrated.

[0028] Under existence of a light polymerization initiator, also under existence of oxygen, a translucency tooth covering constituent is hardened quickly and forms a hardening coat on the surface of a gear tooth by the exposure of the visible ray of a 400-500-micrometer wavelength region.

[0029] Especially as a light polymerization initiator, a camphor quinone is desirable in respect of polymerization activity ability. That is, the reason a camphor quinone is especially excellent is advantageous also to being comparatively hard to be influenced of the polymerization control under oxygen existence, and moreover, promoting hardening of the part which permeated deeply, since case depth is large.

[0030] Moreover, since there is an inclination for the hardened material of a translucency tooth covering constituent to become strong [ the yellow taste ] when the content of a light polymerization initiator exceeds 3wt%, although the range of 0.4 - 5wt% is suitable, in view of polymerization activity ability and the balance of the color tone of a hardening coat, 1.0 - 3wt% of the content is desirable.

[0031] Moreover, although the description of this invention is to add white inorganic impalpable powder to the above-mentioned constituent, and form a translucent coat by application on a tooth front face, as such white inorganic impalpable powder, a titanium dioxide, a titanium-dioxide covering mica, condensed-phosphoric-acid aluminum, a zirconium dioxide, hydroxyapatite, a magnesium oxide, a calcium carbonate, a silicon dioxide, etc. can be used for it. A titanium dioxide, a titanium-dioxide covering mica, and a zirconium dioxide are desirable at the point which can give whiteness similar to the whiteness the addition to resin is little especially and according to the optical scattered reflection of a bleaching gear-tooth front face to a hardening coat. Especially the titanium dioxide that is also the inside or white pigments is desirable.

[0032] As particle diameter of white system inorganic impalpable powder, it is so desirable that it is fine, and 10 microns or less are suitable as mean particle diameter of a primary particle. In the case of 10 microns or more, since a lot of [ in order to reproduce a color tone similar to the color tone also containing the whiteness by the optical scattered reflection of a bleaching gear-tooth front face ] combination is needed, liquid viscosity becomes high, osmosis in the microscopic defect section after bleaching worsens, or the surface lubricative property of this translucency tooth covering film falls and there are bad influences, such as pigmentation, it is not desirable. Especially in the case of 1 micron or less, at least 10 microns or less are suitable for permeating the microscopic defect circles after this translucency tooth covering presentation liquid bleaching.

[0033] Although, as for the content of white inorganic impalpable powder, 0.5 - 10wt% is suitable, when the liquid viscosity of this translucency tooth covering presentation liquid becomes high and it is hard coming to permeate the microscopic defect circles after bleaching, the homogeneity of this translucency tooth covering film worsens, or the light transmittance of a hardening coat is too low, therefore in the case of beyond 10wt%, a reflection factor is too high, and it becomes the choke's unnatural color tone in many cases. On the other hand, in the case of not more than white inorganic impalpable powder 0.5wt%, when the microscopic defect circles after a translucency tooth covering constituent bleaching are permeated, the light transmittance of a hardening coat becomes high too much, and cannot complement the lack of whiteness by the optical scattered reflection fall of a bleaching gear-tooth front face, but it becomes difficult to reproduce a color tone similar to the color tone of a bleaching side.

[0034] In this invention, the constituent of the above-mentioned presentation is set up so that the light transmittance of said hardening coat may be 60 - 95%. The total light transmission which measured the film which the light transmittance of a hardening coat made the constituent homogeneity with \*\* thinly as much as possible, and was made to carry out photo-curing here to behind with the turbidity meter is meant. Light transmittance becomes an unnatural color tone according that it is less than 60% to the reflected light of white inorganic impalpable powder as mentioned above and is not desirable. If it exceeds 95%, the whiteness complement in connection with the optical scattered reflection of a bleaching gear-tooth front face cannot accomplish.

[0035] The fitness content of white inorganic impalpable powder is set up so that it may grow into the range of the above-mentioned light transmittance further with the class and particle diameter of white impalpable powder for reproducing a color tone similar to the color tone of a bleaching gear-tooth front face, although it changes with thickness of the coat after hardening. Especially the thickness of the coat after hardening has desirable about 40-100 micrometers, and in such thickness range, especially the range coat that is 50-80 micrometers can opt for combination of white inorganic impalpable powder so that the above-mentioned light transmittance can be obtained.

[0036] It is desirable to add a polymerization promotor with a light polymerization initiator, and a polymerization promotor is used for the constituent of this invention in order to carry out photo-curing of the paint film of the translucency tooth covering constituent applied to the tooth front face quickly. It is chosen out of what acts as a co-catalyst as this polymerization promotor, and p-dimethylamino ethyl benzoate which is a reducing agent, dimethylaminoethyl methacrylate, N-methyl diphenylamine, dimethyl-p-toluidine, n butylamine, triethylamine, or p-dimethylamino isoamyl benzoate can be illustrated. Especially this polymerization promotor has p-dimethylamino ethyl benzoate, dimethylaminoethyl methacrylate, desirable N-methyl diphenylamine, etc. It considers as the content of a polymerization promotor, if it carries out, the range of 0.4 - 5wt% is suitable, but if 3wt% is exceeded, the yellow taste will become strong and, as for the case below 0.4wt%, polymerization activity ability will fall.

[0037] Although the translucency tooth covering constituent for the finish after tooth bleaching concerning this invention consists of the polyfunctional acrylate monomer, the low boiler, the light polymerization initiator, the polymerization promotor, and white inorganic impalpable powder of the above-mentioned presentation When the especially desirable component and presentation range of this constituent are illustrated, the 35 - 60wt% acrylate monomer of four or more functionality, The acrylate monomer of 120 degrees C or less of 61 - 36wt% boiling points, and a 1 - 3wt% camphor quinone, What consists of the polymerization promotor chosen from the group which 1 - 8% of primary particle pitch diameter becomes from a titanium dioxide 1 micron [ or less ], 1 - 3wt% p-dimethylamino

ethyl benzoate, dimethylaminoethyl methacrylate, and N-methyl diphenylamine is mentioned. It excels, although this presentation range reproduces a color tone similar to the color tone of a tooth bleaching side and combines the permeability to the microscopic defect section, and the endurance of a hardening coat.

[0038] the translucency tooth covering constituent for the finish after tooth bleaching concerning this invention -- the polyfunctional acrylate monomer of the above-mentioned presentation, a low boiler, and a light polymerization initiator -- desirable -- a polymerization promotor -- since -- although it changes, other acrylate monomers in which a polymerization is possible can also be further added by the above-mentioned photopolymerization initiator, and, thereby, physical and chemical property of a tooth surface coat can be improved.

[0039] Furthermore, a well-known phosphoric ester monomer can be used for the constituent of this invention as an adhesive monomer. Little addition of an adhesive monomer can heighten adhesive strength with a tooth, and can improve the endurance of a hardening coat. In such a phosphoric ester monomer, diphenyl (2-methacryloxyethyl) phosphate, dimethyl (2-methacryloxyethyl) phosphate, diethyl (2-methacryloxyethyl) phosphate, dipropyl (2-methacryloxyethyl) phosphate, dibutyl (2-methacryloxyethyl) phosphate, dioctyl (2-methacryloxyethyl) phosphate, 2-methacryloxyethyl acid phosphate, phenyl (2-methacryloxyethyl) acid phosphate, etc. can be illustrated.

[0040] 0.1 - 5wt% of the phosphoric ester monomer content is desirable in a tooth covering constituent. If there are few those contents than 0.1wt%, they will not contribute this adhesive monomer to adhesion to the tooth of a constituent coat, but when [ than 5wt% ] more, there is \*\*\*\* to which the reinforcement of a hardening coat is reduced. 0.2 from balance of adhesive property and coat strength - 2wt% of the content is still more desirable.

[0041] Although the translucency tooth covering constituent of this invention is prepared from the polyfunctional acrylate monomer, the low boiler, the light polymerization initiator, the white inorganic impalpable powder, and the necessary additive of the above-mentioned combination, it is good to mix and for a low boiler to prepare within the tight container of protection-from-light nature, so that gelation of vaporization or a constituent may not take place. As for the prepared constituent, it is desirable similarly to store and convey within the tight container of protection-from-light nature.

[0042] On the relation containing white inorganic impalpable powder, although the translucency tooth covering constituent of this invention is homogeneous at the time of mixing, it has the inclination for white system inorganic impalpable powder to sediment in the state of standing. Therefore, it is desirable to use this material container by changing into a homogeneous condition at the time of the use in a dental clinic etc., shaking well.

[0043] If in charge of application of the translucency tooth covering constituent of this invention, in the front face of the target tooth, beforehand, bleaching processing is performed and a tooth is made into a white color tone. In an acid solution, an alkali solution, etc., others, for example, a reducing agent, other conventional bleaching agents can use bleaching processing. [ oxidizers /, such as a hydrogen peroxide and urea peroxide, ]

[0044] As for the tooth after bleaching, the translucency tooth covering constituent of this invention is applied as coating liquid. Although especially the method of application does not ask, it is desirable to apply to homogeneity thinly as much as possible by a small brush etc. for example, at spreading.

[0045] The light is irradiated and the paint film of the constituent applied to the tooth front face is stiffened on a coat. the optical exposure machine (for example, : Made from creative -- a name of article "curing light Mach" or : by the digital medical treatment die AGUNO tick system company (DMD) -- a name of article "Apollo 95" is available) of high power is used for this exposure light source in a light field, it is a short time, and it is possible to finish exposure actuation especially in about several seconds. This light exposure machine can also be used also [ machine / which is used for a bleaching activity / optical / exposure ].

[0046] As for a spreading side, it is desirable after bleaching processing of a tooth to lessen the moisture on the front face of a gear tooth as much as possible beforehand in advance of spreading of the translucency tooth covering constituent of this invention using a drying agent (solvent for volatility) in respect of the adhesive property on the front face of a tooth, coat endurance, etc. Moreover, after bleaching of a tooth, if etching processing (for example, etching by the phosphoric acid solution) is further carried out for the bleached tooth front face in advance of tooth covering constituent spreading of this invention, it is effective in order to strengthen more the adhesive property on the front face of a gear tooth of this tooth covering paint film.

[0047] Thus, since use as micro support the coating liquid hardened material which carried out osmosis restoration, it is made to root in a microscopic defect firmly and the adhesion to the tooth of a hardening coat is raised in the front face while the translucency tooth covering constituent for after [ bleaching ] finish of this invention is applied to the tooth after bleaching, permeating a tooth surface organization, burying the microscopic defect produced by bleaching and covering a front face smoothly, it has the coat endurance which reaches to the long period of time after spreading. And the discoloration (back track discoloration) prevention after bleaching can prevent effectively over a long period of

time, without making the whiteness immediately after bleaching decline, since whiteness similar to the whiteness based on the optical scattered reflection after bleaching is given. In addition, this coat will reinforce dentine, such as enamel on the front face of a tooth, discovers the resistance over a caries effectively, and is still still more effective in preventing plaque adhesion.

[0048] To a natural tooth, only as finishing and an object for the back track discoloration prevention after bleaching, the translucency tooth covering constituent of this invention is effective also as spreading material for caries prevention, and can be used also as a plaque abherent. Furthermore, since the paint film on a tooth front face has a screening effect over an external stimulus, the translucency tooth covering constituent of this invention can be used also as spreading material for hyperesthesia prevention.

[0049] Furthermore, by carrying out surface spreading also to the natural tooth which carried out the pulpectomy according to the caries etc. and lost the gloss of a vital-tooth fang proper, it can utilize as reinforcing materials who served both as gloss and whiteness degree grant, and is very useful as aesthetic appreciation dental materials or a charge of tooth whitening material.

[0050]

[Example] Combination preparation of the translucency tooth covering constituent was carried out stirring well in the brown bottle of perfect closed mold by the presentation shown in the [example 1] following table 1. On the polyethylene film, the above-mentioned constituent was made into homogeneity with \*\* thinly as much as possible by the small brush, and it considered as the circle configuration with a diameter of about 2cm. The visible light curing unit for dentisries (DMD manufacture: form Apollo 95) is used for the painted surface, and the actuation which carries out an optical exposure for 3 seconds from about 3mm upper part of a spreading side was repeated 3 times, and was stiffened.

[0051] What measured the hardening film on a polyethylene film with the turbidity meter (hazemeter) (Nippon Denshoku Industries [ Co., Ltd. ] manufacture: form 1001DP), and \*(ed) total light transmission with the total light transmission of only a polyethylene film was made into the light transmittance of the hardening film.

[0052] Next, after having been immersed in hydrogen peroxide solution 35% for 5 hours, bleaching the pulled-out tooth front face and fully rinsing it further fully after rinsing, the tooth front face was dehydrated with the acetone. The above-mentioned class product was thinly applied to the tooth front face by the small brush, the visible light curing unit for dentisries (DMD manufacture: form Apollo 95) was used, and the actuation which carries out an optical exposure for 3 seconds from about 3mm upper part of a spreading side was repeated 3 times. \*\*\*\*\* to the tooth flank of material with \*\*, the homogeneity situation of the coat after a visible-ray exposure, the hard facing nature of a hardening coat, smooth nature, a surface color tone, etc. were observed with a naked eye and the touch. These results were shown in Table 1 and Table 2.

[0053]

[Table 1]

サンプル No	多官能性799-1		低沸点溶剤		可視光重合開始剤		白色無機微粉末			硬化被膜 の透過率 (%)
	種類	重量 部	種類	重量 部	種類	重量部	種類	粒子径 ( $\mu$ )	重量 部	
1	トリメチロールプロパントリメタクリレート	60	メチルメタクリレート	40	カンファキノン	2.0	二酸化チタン	0.02	1.5	93
2	テトラメチロールメタントリアクレート	70	エチルメタクリレート	30	カンファキノン	1.5	二酸化チタン	4	5.0	81
3	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート + トリエチレングリコールジメタクリレート	40 20	エチルアルコール	40	カンファキノン	2.5	二酸化チタン 炭酸雲母	4	5.0	85
4	ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタン + ネオペンチルグリコールジメタクリレート	40 10	メチルメタクリレート	50	カンファキノン	1.7	酸化ジルコニウム	4	7.0	87
5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	フルオレノン	2.0	酸化マグネシウム	4	9.5	85
比較例1	—	—	メチルメタクリレート	100	カンファキノン	3.0	二酸化チタン	0.02	2.0	90
比較例2	— (ヒドロキシエチルメタクリレート)	(60)	メチルメタクリレート	40	カンファキノン	1.8	二酸化チタン	0.02	8.0	86
比較例3	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	90	エチルアルコール	10	カンファキノン	2.3	二酸化チタン	0.02	4.0	76
比較例4	トリメチロールプロパントリメタクリレート	60	エチルメタクリレート	50	フルオレノン	0.3	二酸化チタン	0.02	2.0	90
比較例5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	カンファキノン	1.5	ヒドロキシ アパタイト	4	2.5	70
比較例6	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	カンファキノン	1.3	二酸化チタン	0.02	0.1	99

注：各条件とも硬化促進剤としてp-ジメチルアミノ安息香酸エチルを2重量部配合



[0054]

[Table 2]

サンプル No	歯牙表面への適用試験				
	塗付性	表面硬化性	均質性	平滑性	漂白面色調との類似性
1	特に良好	良好	特に良好	特に良好	類似
2	良好	良好	良好	良好	類似
3	良好	良好	良好	良好	類似
4	良好	良好	良好	良好	類似
5	良好	良好	良好	良好	類似
比較例1	被膜形なし				
比較例2	良好	やや不良	不均質	不良	類似
比較例3	不良	不良	不均質	不良	類似
比較例4	良好	やや不良	不均質	不良	類似
比較例5	やや不良	良好	不均質	不良	類似
比較例6	良好	良好	特に均質	良好	やや白さ欠如

[0055] By Table 1 and Table 2, although samples 1-5 are the translucency tooth covering constituents which constituted a 8 - 80wt% multi-organic-functions system acrylate monomer, a 16 - 80wt% low boiler, a 0.4 - 5wt% light polymerization initiator, and 0.5 - 10wt% white impalpable powder as a principal component When it is within proper limits whose light transmittance of a hardening coat is 60 - 95%, respectively and makes it a tooth front face with \*\*, \*\*\*\*\* is good, and it is the strong homogeneity coat fully hardened to the front face, and, moreover, it turns out that the color tone immediately after bleaching is reproduced.

[0056] When the particle diameter of white inorganic impalpable powder is about 4 microns in the samples 2-5 of Table 1, The minimum loadings for making the whiteness of an optical scattered reflection resemblance of a bleaching side discover have few titanium dioxides, and end. Moreover, as the sample 1 of this invention within the limits, the same titanium dioxide is also known by that the permeability of a hardening coat goes into a proper region at least, and loadings are advantageous at \*\*\*\*\* to the space of material with \*\*, the homogeneity of a hardening coat, etc., especially when particle diameter is 1 micron or less.

[0057] On the other hand, in the combination (example 1 of a comparison) to low-boiling point acrylate and a light polymerization catalyst, coat formation was not completed excluding polyfunctional acrylate. It turns out that the organization potency of the strong coat with which the combination (example 2 of a comparison) to monofunctional acrylate, the low boiler of this monomer, and a light polymerization initiator also suited this purpose is not obtained.

[0058] Moreover, it turns out that the example (example 3 of a comparison) of the combination which blended the amount of low boilers below 20wt% also has the permeability inadequate for a polyfunctional acrylate monomer and a light polymerization initiator to a tooth flank, and the hardened coat is heterogeneous and hard facing nature is also still more inadequate. On the other hand, as shown in the example 4 of a comparison, it turns out that the amount below 0.4wt% of coat formation is [ a light polymerization initiator ] inadequate.

[0059] Moreover, in the example (example 5 of a comparison) in which a hydroxyapatite content exceeds 10wt(s)%, probably because the \*\*\*\*\* of that by which the light transmittance of a hardening coat is contained in the proper range falls, the homogeneity of the hardening film not only worsens, but homogeneity and smooth nature fall. On the other hand, in the example (example 6 of a comparison) which a titanium dioxide includes only 0.1wt(s)%, the light transmission nature of a hardening coat is as high as 99%, and when transparency resin permeates the microscopic defect section after bleaching, it turns out that the whiteness concerning the optical scattered reflection of the microscopic defect section currently observed till then is declining clearly.

[0060] The translucency tooth covering constituent of this invention prepared by the point of the [example 2] example 1, About each tooth which applied the example constituent of a comparison, the colorimetry of the five places of the measurement relevance section which carried out coat formation was carried out with the part photometer (Minolta make: minute photometer CM-2022), the average values L0, a0, and b0 were measured, and, subsequently to the inside of 0.2% water solution of a coloring matter rose bengal, it immersed and held at 37 degrees C.

[0061] and fixed time amount after -- the above and this point -- the colorimetry on each front face of a tooth -- carrying out -- the an average of L, and a and b -- measuring -- an average of [ before stain solution immersion ] -- it asked for difference deltaE of L0, and a0 and b0 by the degree type, and it measured the period until five or more discoloration is discovered.

deltaE= [(L-L0) 2+(a-a0) 2+(b-b0) 2] 1/2 [0062] Furthermore, the hydrogen peroxide bleached the pulled-out tooth front face 35% in the example 1 and this way separately for 5 hours, after rinsing and desiccation, the sample (un-

applying) of the tooth which carried out surface polish and carried out underwater storage of the bleaching side further on the point for polish for 48 hours was prepared, and the experiment same as an example 5 of a comparison was presented. The test result was summarized in Table 2.

[0063]

[Table 3]

サンプル No	塗布後、色素液浸漬試験前 の歯面の表面状況	色素液浸漬試験開始後 $\Delta E$ が5以上 になるまでに要する期間	
		色素液温度 37℃	色素液温度 60℃
1-1	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	1ヶ月以上
1-2	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	25日
1-3	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-4	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-5	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
比較例1	殆ど薄膜化せず	2日	2時間
比較例2	光沢のないベイトした面	4日	1日
比較例3	不均質でやや凹凸あり	5日	1日
比較例4	光沢のない面	5日	2日
比較例5	不均質でやや凹凸あり	10日	3日
比較例7 (未塗布)	未塗付 (漂白面)	2日	3時間

[0064] In Table 3, although the example 7 of a comparison which is not applied [ of a conventional method ] held 48 hours by the time it spent the effort on the surface polish actuation after bleaching of a tooth and was moreover immersed into 37-degree-C coloring matter liquid, two days after being immersed, it is admitted that  $\Delta E$  became five or more.

[0065] On the other hand, although immersion maintenance was carried out [ from ] at 37 degrees C into the above-mentioned coloring matter liquid immediately after applying the translucency tooth covering constituent of this invention and the immersion period for two months moreover passed after that, without the tooth which used the samples 1-5 of this invention performing the surface polish actuation after bleaching of a tooth from Table 3 Nevertheless,  $\Delta E$  is five or less and it was hardly admitted that a front face discolored. This proves that the translucency tooth covering constituent of this invention permeated in the microscopic defect section of a tooth bleaching side well, and has stopped for a long period of time. On the other hand,  $\Delta E$  became five or more comparatively for a short period of time, and, as for the tooth which applied the constituent outside this invention range (examples 1-5 of a comparison), discoloration advanced.

[0066] Except for making into 50 degrees C the storage-temperature conditions of the color liquid which carries out [example 3] immersion, it examined in the example 2 and this way. As the general trend, it is the same as that of the result of an example 2 also about the result as Table 2. Furthermore, the tooth which applied the samples 1-5 of this invention within the limits As a polyfunctional acrylate monomer of this invention, the polyfunctional acrylate monomer of three or more organic functions is applied. As a low boiler, the boiling point uses an acrylate monomer 120 degrees C or less. Titanium-dioxide impalpable powder 1 micron or less is used as white impalpable powder. Further When a camphor quinone is applied as a light polymerization catalyst of this invention, a color tone similar to (the sample 1 of this invention) and a bleaching film color tone is reproduced, and it turns out that it is much more effective for carrying out [ of the tooth after bleaching ] discoloration prevention.

[0067] In the constituent 100 weight section of the sample 3 of the [example 4] example 1, 2 weight sections were added for phenyl (2-methacryloxyethyl) acid phosphate, that constituent was made into the sample 6, this sample 6 was applied to the bleaching gear tooth, and it is the same point as the approach of an example 1, and it measured [ it is this point as having been indicated in the example 3, and / it was immersed in the rose-bengal water solution 0.2 50-degree C%, and ] the discoloration situation by the approach of example 2 publication. The result is as in Table 4, and the adhesion enhancement effect to the dentine of the hardening coat by the phosphoric ester system adhesion polymer understands it.

[0068]

[Table 4]

サ ム プ ル No	主成分	添加した磷酸エステル系接着性単量体		色素液浸漬試験開始 後 ΔE が 5 以上にな るまでに要する期間 (色素液温度 50℃)
		種 類	添加量 (重量部)	
6	サンプル3 と同じ	フェニル (2-メタクリロキシ エチル) アシッドホスフェート	2	1ヶ月以上

[0069] From Table 3, it is admitted that the sample 6 which added the above-mentioned phosphoric ester monomer has the high discoloration prevention effectiveness as compared with the sample 3 (Table 2) as the basis.

[0070] After having already lost gloss in the tooth by which the [example 5] odontectomy was carried out for the pulpectomy, and whiteness's having declined moreover and fully rinsing the natural-tooth fang appropriate for yellow a little, phosphoric acid etching by the tooth front face was performed with phosphoric acid \*\*\*\*\* for 30 seconds 30%, the moisture of a tooth flank was dehydrated with the acetone after rinsing, and the sample 1 of an example 1 was thinly applied by the small brush. Next, the visible light curing unit for dentisries (he is :Apollo 95 like an example 1) was used, and the optical exposure for 3 seconds after about 5mm upper part of each spreading side was repeated 3 times. When the tooth front face was observed after that, the field which has the same whiteness and same gloss as a healthy gear tooth was discovered. Although the tooth was made 37-degree-C underwater before immersion and the front face was observed one month after, the whiteness and the gloss on the front face of a tooth were fully maintained.

[0071]

[Effect of the Invention] Since it contains the polyfunctional acrylate monomer of a predetermined presentation, a low boiler, a light polymerization initiator, and white system inorganic powder as a principal component, the translucency tooth covering constituent for after [ tooth bleaching ] finish of this invention only carries out the back light exposure which applied to the bleaching tooth and was made to fully permeate, can stiffen the coat which has the following property and can be established.

[0072] The surface lining formed on the tooth having the permeability to a bleaching tooth, and discovering whiteness similar to the whiteness based on the optical scattered reflection of a bleaching gear-tooth front face, the translucency tooth covering constituent for after [ tooth bleaching ] finish of this invention can make a tooth front face smooth, can prevent or delay contamination, and can prevent the color return after bleaching.

[0073] after formation of the hardening coat according [ the tooth covering constituent for after / translucency tooth bleaching / finish of this invention ] to an optical exposure keeps a tooth front face smooth over a long period of time -- finishing polish -- omitting -- obtaining -- after finishing -- the cautions with a patient special about food -- it is not necessary to pay -- moreover -- a long period of time -- crossing -- the discoloration (back track discoloration) prevention of a bleaching tooth -- it can carry out.

[0074] This invention can also provide dentine strengthening, hyperesthesia prevention, and antisticking of a plaque with the useful translucency tooth covering constituent for after [ tooth bleaching ] finish further.

[0075] This invention can serve also both as the others and tooth whitening material, the tooth caries prevention material, hyperesthesia prevention material, and plaque antisticking material for after [ tooth bleaching ] finish. [ constituent / translucency tooth covering ]

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3327

(P2002-3327A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
A 6 1 K 6/083	5 0 0	A 6 1 K 6/083	5 0 0 4 C 0 8 9
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-184606(P2000-184606)

(22) 出願日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(71) 出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 川原 春幸

大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人  
臨床器材研究所内

(72) 発明者 牧田 輝夫

京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会  
社関西新技術研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 歯科の分野において、天然歯牙の漂白処理後に適用する仕上用の半透明性歯牙被覆組成物に関して、歯牙表面に被覆を形成して、漂白歯表面の光乱反射の白さと類似の白さを発現しつつ、歯牙表面を平滑にして、歯牙の汚染着色を防止ないしは遅延させるための半透明性歯牙被覆組成物を提供するものである。

【解決手段】 8～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、16～80wt%の低沸点溶剤と、0.3～5wt%の可視光重合開始剤と、1～20wt%の二酸化チタンとを主成分として歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を構成し、かつ硬化被膜の光透過率が60～95%とする。特に、3官能以上のアクリレートモノマーと低沸点溶剤が沸点120℃以下のアクリレートモノマーと可視光重合開始剤のカンファキノンと1ミクロン以下の二酸化チタンとから成る組成物が利用できる。さらに、磷酸エステル系接着性モノマーを添加するのがよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 10～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、0.5～10wt%の白色無機微粉末とを含有する歯牙被膜組成物であって、且つ、当該組成物の硬化被膜の光透過率が60～95%であることを特徴とする歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被膜組成物。

【請求項2】 多官能アクリレートモノマーが3官能以上のアクリレートモノマーである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 低沸点溶剤が沸点120℃以下のアクリレートモノマーである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 可視光重合開始剤がカンファキノンである請求項1ないし3いずれかに記載の組成物。

【請求項5】 上記組成物が、さらに、0.4～5wt%の重合促進剤を含む請求項1ないし4いずれかに記載の組成物。

【請求項6】 上記の白色無機微粉末の平均粒子径が1ミクロン以下である請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項7】 上記の白色無機微粉末が二酸化チタンである請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項8】 上記組成物が、さらに、0.4～5wt%の重合促進剤を含む請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項9】 上記の多官能アクリレートモノマーが、31～59wt%の4官能以上のアクリレートモノマーであり、上記の低沸点溶剤が、60～32wt%の沸点120℃以下のアクリレートモノマーであり、上記の可視光重合開始剤が、1～3wt%のカンファキノンであり、上記白色無機微粉末が、1～8wt%の一次粒子平均径が1ミクロン以下の二酸化チタン粉末であり、さらに、1～3wt%の重合促進剤を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項10】 上記組成物が、さらに、磷酸エステル系接着性モノマーを0.1～5wt%含有する請求項1ないし9いずれかに記載の組成物。

【請求項11】 上記組成物が、歯牙漂白後の変色防止材である請求項1ないし10のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】 上記組成物が、知覚過敏防止材を兼ねる請求項1ないし10いずれかに記載の組成物。

【請求項13】 上記組成物が、歯牙う蝕防止材を兼ねる請求項1ないし10いずれかに記載の組成物。

【請求項14】 上記組成物が、歯牙ブラーク防止材を兼ねる請求項1ないし10いずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、歯科医療の分野に

おいて主として天然歯牙の漂白処理後に適用する仕上用の半透明性歯牙被膜組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の歯科治療においては、歯牙列の審美性を改善しようとする要望が強く、特に若い女性が歯を白くしたいという希望から、歯牙の漂白治療が行なわれている。

【0003】自然歯牙は、タバコ、コーヒー、茶渋などの嗜好品の有色物質の沈着や、色素生成菌の繁殖により変色または着色される。また、歯牙の変色は、口腔内の補綴金属材料のにより、或いは、有色金属塩の影響による外因性の変色がある。さらに、フッ素など化学物質あるいはテトラサイクリンのような薬剤による影響によっても、歯牙は変色することがある。さらに、内因性の歯牙変色があり、例えば、加齢や代謝異常や遺伝性によるもの、その他、歯の障害などにより変色する。そして、漂白治療の対象は、外因性変色はもとより内因性変色に対しても適応されている。

【0004】これら変色歯の審美性改善の手段として、漂白治療は、従来からに行なわれている。漂白は、過酸化水素や過酸化尿素など過酸化剤や還元剤やその他、酸やアルカリを使用した薬理作用が利用され、最近では、さらに漂白効果を促進するために、加熱や光照射を併用することもされている。

【0005】従来技術として、人工歯牙に関してではあるが、レジン系人工歯牙の表面に滑沢性を付与するための光重合性の組成物は、公知である。例えば、特開昭63-183904号、特開昭63-183905号及び特開平3-265612号等には、多官能系アクリルモノマーと溶剤と光重合開始剤とから成る可視光硬化性組成物で、レジン系人工歯牙の表面や、歯冠部内へ充填されたレジンペースト上に塗布して可視光領域で硬化させ、滑沢性を与えることは開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の自然歯牙の漂白法においては、治療後しばらくすると徐々にタバコや茶渋などの有色物質や色素生成菌が歯表面に沈着して漂白前の色に後戻りすることが多かった。さらに、漂白したために却って歯牙表面にブラークが付着し易くなるケースが多く認められていた。

【0007】この原因は、過酸化剤その他の漂白剤のエナメル基質への作用により漂白後のエナメル質表面に、多数のミクロ孔その他、種々のミクロ欠陥が発現するためと見られる。漂白により歯牙表面に生じたミクロ欠陥は、一方では、光乱反射により歯を白く発現させる要素ともなっているが、同時に、口腔内の外来の汚染物質を沈着し易く、歯の着色を促す作用もしていると考えられる。

【0008】しかも、漂白後の色の後戻りを少しでも軽減するために、施術者においては、漂白作業は、漂白歯

の仕上げ研磨に労力と時間を要し、他方、患者には、漂白直後の2日間はコーヒー、コーラ、カレーなどの着色性飲食物を控える必要があるなどの点で、患者にとっても大変煩わしいことなどの難点があった。

【0009】しかしながら、前記特開昭63-183904号等には、上記の歯牙漂白治療と関連した上記の問題点を解決しようとする試みについては全く示唆されていない。発明者らは、既に、特願2000-086336号において、歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆物を提案したが、透明性のある歯牙被覆組成物を歯牙漂白面に塗布一硬化させると、漂白により生じたマイクロ欠陥部をレジン皮膜が被うので、漂白歯牙の変色防止等には極めて効果的ではあるけれども、マイクロ欠陥部に基づく光乱反射を減退させて、漂白により歯を白く発現する効果を低下させることになり、漂白治療直後の歯牙ホワイトニングという点ではなお不満が残る。

【0010】本発明は、上記の歯牙漂白治療に関連した上記の問題点に鑑み、漂白時に歯牙表面に発現するマイクロ欠陥をも浸透充填しつつも、漂白面の（マイクロ欠陥による光乱反射にもとづく白さをも含む）色調と類似の色調を再現できるように被膜を歯牙の表面に形成し、しかも、歯牙表面を平滑にして、漂白後の歯牙の再汚染による変色を防止しないしは遅延させるための仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を提供しようとするものである。本発明は、さらに、知覚過敏、歯質強化やブラークの付着防止にも有用な歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、10～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤とを含む歯牙漂白後仕上用の歯牙被覆組成物であるが、さらに、この組成物が、0.5～10wt%の白色無機微粉末を含有し、かつ硬化被膜の光透過率を60～95%として、白色半透明性にしたことを特徴とするものである。

【0012】このような半透明性は、専ら、白色無機微粉末によるものであり、この組成物の硬化皮膜は、白色無機微粉末に起因して5～40%までの反射率を示し、硬化皮膜の外観を白色にするので、この半透明性歯牙被覆組成物を塗布した歯牙表面は、歯牙固有の白さと白色顔料の反射光白さとを合成した白色色調が得られる。本発明は、この意味で、漂白仕上げ後に歯牙に適用されるホワイトニング剤を提供するものである。

【0013】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、アクリレート系光硬化性組成物であって、漂白された歯牙表面に塗布することにより、歯牙に対する優れた浸透性を示し、漂白時に歯牙表面に発現するマイクロ欠陥をも浸透充填しつつも、しかも歯牙表面に平滑な被膜を形成し、この被膜は、歯牙表面を長期間にわたり平滑性に保つこ

とができる。

【0014】さらに、白色無機微粉末の配合により、皮膜を白色半透明にして、歯牙漂白面の生活歯の白さ（マイクロ欠陥による光乱反射にもとづく白さをも含む）を維持しながら、さらに、白色無機微粉末により白色を強調することができ、歯の白さをひきたたせることができる。

【0015】さらに、この平滑な被膜は、汚染に対して高い抵抗性を示すので、歯牙の汚染着色を防止することができる。これにより、歯牙表面のこの半透明な被膜を介して、漂白された歯牙のきれいな歯白色を長期にわたり維持することができる。

【0016】また、この被膜の高い汚染抵抗性は、上記のような歯牙漂白後の変色（後戻り変色）防止だけでなく、長期にわたりブラーク付着防止を発現させることができる。さらに、被膜は、汚染の防止と共に、知覚過敏を抑制することが可能で、しかも表面歯質を強化し、耐酸性を有するので、特に、う蝕防止に有効である。

【0017】

【発明の実施の形態】重合性モノマーとして、多官能アクリレートモノマーを使用するが、多官能アクリレートモノマーには、まず、2官能性アクリレートモノマーとして、ビスフェノールA-ジグリシジルメタクリレート（Bis-GMA）、トリエチレングリコールメタクリレート、ビスメタクロキシフェニルプロパン（Bis-MEPP）、ジ（メタクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルアルコールジメタクリレート、トリクロロデカンジメタクリレート、グリセロールジメタクリレートなどが使用できる。

【0018】多官能アクリレートモノマーは、3官能性アクリレートモノマーとして、例えば、トリス（アクリロキシオキシ）シアヌレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどのアクリレートモノマーが含まれる。

【0019】多官能アクリレートモノマーには、4官能性アクリレートモノマーとして、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチローメタンテトラアクリレートなどが利用可能である。

【0020】さらに多官能アクリレートモノマーは、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの5官能性アクリレートモノマーや、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの6官能性アクリレートモノマーも利用可能である。

【0021】本発明の歯牙表面に対する塗布材として、3官能性以上のアクリレートモノマーを利用するのが、組成物の3次元硬化を促進し堅固な被膜を形成し易いの

で、好ましい。

【0022】上記の多官能性アクリレートモノマーの含有量は、10～80wt%とするのが好ましいが、10wt%未満では、硬化被膜の耐久性が若干低く、80wt%を超えると、一般に粘調となり均質な塗膜に形成するのが困難と成る。この含有量は、漂白歯面への塗布性と硬化被膜の耐久性のバランスの点で30～70wt%、特に、35～60wt%が、被膜形成が均質でかつその硬化被膜の強度が高い等の点で好ましい。

【0023】本発明の半透明性歯牙被覆組成物に使用する低沸点溶剤は、上記の多官能アクリレートモノマーに溶解して、漂白歯牙への塗布の際には、塗布されたこの組成物が歯牙表面への浸透を助ける浸透性付与剤としての機能を有するものであり、硬化の過程では、揮発して、重合体を残す。特に、低沸点溶剤は、この組成物の皮膜が硬化する時の発熱により蒸気として蒸発し、このために、蒸気の酸素遮断による被膜の硬化を促進する効果を有するものである。

【0024】このような溶剤は、沸点100℃以下のものとして、公知のものから選択でき、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチルが利用できる。この溶剤が特に沸点100℃以下とする理由は、この組成物が光照射により硬化する際この溶剤は発熱により殆んど蒸発させることができ、この溶剤が硬化被膜中に混在して被膜の強度低下に影響を及ぼすことがないからである。

【0025】低沸点溶剤は、さらに、120℃以下の低沸点のアクリレート系モノマーも適用でき、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが使用可能である。溶剤に低沸点の重合性アクリレートモノマーを使用すると、可視光照射時に上記の多官能性アクリレートモノマーと反応して重合化するので、塗膜中に溶剤のまま残存することがなく、硬化した被膜の滑り性が特に優れている利点がある。沸点を120℃以下とする理由は、この組成物が硬化する時の発生蒸気量が多くなるため、酸素遮断効果の影響で硬化被膜の表面硬化性を促進するのに有利であるからである。

【0026】この低沸点溶剤の含有量は、20～80wt%が好ましい。その含有量が20wt%未満では、半透明性歯牙被覆組成物の歯牙表面のミクロ欠陥等への浸透性が悪くなるだけでなく、この組成物が硬化する時の発生蒸気量が少なく（酸素遮断効果が悪くなり）硬化被膜の表面硬化性に支障が出るためであり、80wt%を超えると、硬化性成分が少なく硬化被膜を形成し難くなるだけでなく、硬化被膜中に低沸点溶剤が残存し易くなり、硬化被膜強度に悪影響を及ぼすからである。特に、低沸点溶剤の含有量は、漂白歯牙表面への浸透性と硬化被膜の耐久性とのバランスの観点から35～65wt%が好ましい。

【0027】また、本発明に適用される可視光重合開始

剤は、光照射により歯牙表面に塗布した半透明性歯牙被覆組成物の塗膜を硬化させるために必須であるが、カンファキノン、フルオレノン、ベンジル、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン、チオキサントンなどが例示できる。

【0028】可視光重合開始剤の存在下で、半透明性歯牙被覆組成物は、400～500 $\mu$ mの波長域の可視光線の照射により、酸素の存在下でも迅速に硬化し、硬化被膜を歯の表面に形成する。

【0029】特に、可視光重合開始剤としては、重合活性の点でカンファキノンが好ましい。即ち、カンファキノンが、特に優れる理由は、酸素存在下での重合抑制の影響を比較的受け難く、しかも、硬化深度が大きいので、深く浸透した部分の硬化をも促進するのにも有利であるからである。

【0030】また、可視光重合開始剤の含有量は、0.4～5wt%の範囲が適しているが、3wt%を超えると、半透明性歯牙被覆組成物の硬化物が黄色味の強くなる傾向があるので、重合活性と硬化被膜の色調のバランスとに鑑み、その含有量は、1.0～3wt%が好ましい。

【0031】また、本発明の特徴は、上記の組成物に白色無機微粉末を添加して、歯牙表面への塗着により半透明皮膜を形成することにあるが、このような白色無機微粉末としては、二酸化チタン、二酸化チタン被覆マイカ、縮合リン酸アルミニウム、酸化ジルコニウム、ヒドロキシアパタイト、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素などが使用できる。特に、樹脂への添加量が少量で、硬化被膜に漂白歯表面の光乱反射による白さと類似の白さを付与できる点で、二酸化チタン、二酸化チタン被覆マイカ、酸化ジルコニウムが好ましい。その中でも白色顔料でもある二酸化チタンが特に好ましい。

【0032】白色系無機微粉末の粒子径としては、細かいほど好ましく、1次粒子の平均粒子径としては10ミクロン以下が適している。10ミクロン以上の場合、漂白歯表面の光乱反射による白さをも含む色調と類似の色調を再現するために多量の配合を必要として液粘性が高くなるため、漂白後のミクロ欠陥部への浸透が悪くなったり、本半透明性歯牙被覆膜の表面滑沢性が低下し色素沈着等の悪影響があったりするので好ましくない。10ミクロン以下でも、特に1ミクロン以下の場合、本半透明性歯牙被覆組成液が漂白後のミクロ欠陥部内に浸透するのに適している。

【0033】白色無機微粉末の含有量は、0.5～10wt%が適しているが、10wt%以上の場合、本半透明性歯牙被覆組成液の液粘性が高くなり漂白後のミクロ欠陥部内に浸透し難くなる上、本半透明性歯牙被覆膜の均質性が悪くなったり、硬化被膜の光透過率が低過ぎて、従って反射率が高すぎて、チョーク様の不自然な色調になることが多い。他方、白色無機微粉末0.5wt

%以下の場合、半透明性歯牙被覆組成物が漂白後のミクロ欠陥部に浸透した時、硬化被膜の光透過率が高くなり過ぎて漂白歯表面の光乱反射低下による白さ不足を補完出来ず、漂白面の色調と類似の色調を再現するのが難しくなる。

【0034】本発明において、上記組成の組成物は、前記硬化被膜の光透過率が60～95%であるように設定される。ここに、硬化被膜の光透過率は、組成物をできるだけ薄くかつ均質に塗付して後に、光硬化させた膜を濁度計にて測定した全光線透過率を意味する。光透過率が60%未満であると、上記のように白色無機微粉末の反射光による不自然な色調になり好ましくない。95%を超えると、漂白歯表面の光乱反射にかかわる白さ補完が成し得ない。

【0035】白色無機微粉末の適性含有量は、漂白歯表面の色調と類似の色調を再現するための白色微粉末の種類や粒子径により、さらに、硬化後の皮膜の厚みにより違ってくるが、上記の光透過率の範囲に成るように設定される。特に、硬化後の皮膜の厚みは、40～100μm程度が好ましく、特に、50～80μmの範囲皮膜は、このような厚み範囲で、上記光透過率を得られるように、白色無機微粉末の配合を決めることができる。

【0036】本発明の組成物には、可視光重合開始剤と共に、重合促進剤を添加するのが好ましく、重合促進剤は、歯牙表面に塗布した半透明性歯牙被覆組成物の塗膜を迅速に光硬化させるために利用される。この重合促進剤としては、助触媒として作用するものから選ばれ、還元剤であるp-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン、ジメチルパラトルイジン、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、あるいはp-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が例示できる。この重合促進剤は、特に、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン等が好ましい。重合促進剤の含有量としては、0.4～5wt%の範囲が適しているが、3wt%を超えると黄色味が強くなり、0.4wt%未満の場合は重合活性が低下する。

【0037】本発明に係る歯牙漂白後の仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、上記組成の多官能アクリレートモノマーと低沸点溶剤と可視光重合開始剤と重合促進剤と、白色無機微粉末とから成るが、この組成物の特に好ましい成分とその組成範囲を例示すると、35～60wt%の4官能性以上のアクリレートモノマーと、61～36wt%の沸点120℃以下のアクリレートモノマーと、1～3wt%のカンファキノンと、1～8%の1次粒子平均径が1ミクロン以下の二酸化チタンと、1～3wt%のp-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミンよりなる群より選ばれた重合促進剤とから成るもの

が挙げられる。この組成範囲が、歯牙漂白面の色調と類似の色調を再現し、かつ、ミクロ欠陥部への浸透性と硬化被膜の耐久性とを兼ね備えるのに、優れている。

【0038】本発明に係る歯牙漂白後の仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、上記組成の多官能アクリレートモノマーと低沸点溶剤と可視光重合開始剤と、好ましくは重合促進剤と、から成るが、さらに、上記光重合開始剤で重合可能な他のアクリレートモノマーを添加することでもでき、これにより、歯牙表面皮膜の物理的、化学的性質を改善することができる。

【0039】さらに、本発明の組成物には、接着性モノマーとして、公知の燐酸エステルモノマーを利用することができる。接着性モノマーの少量添加は、歯牙との接着力を高め、硬化被膜の耐久性とを改善することができる。このような燐酸エステルモノマーには、ジフェニル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジメチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジエチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジプロピル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジブチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジオクチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、2-メタクリロキシエチルアシッドフォスフェート、フェニル(2-メタクリロキシエチル)アシッドフォスフェートなどを例示できる。

【0040】その燐酸エステルモノマー含有量は、歯牙被覆組成物中に、0.1～5wt%が好ましい。その含有量が、0.1wt%より少ないと、この接着性モノマーは、組成物被膜の歯牙への接着に寄与しないが、5wt%より多いと、硬化被膜の強度を低下させる恐れがある。その含有量は、接着性と被膜強さの兼ね合いから、0.2～2wt%がさらに好ましい。

【0041】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、上記の配合の多官能アクリレートモノマー、低沸点溶剤、可視光重合開始剤、白色無機微粉末及び、所要の添加剤から調製されるが、低沸点溶剤が揮散や組成物のゲル化が起らないように遮光性の気密容器内で混合して調製するのがよい。調製した組成物は、同様に、遮光性の気密容器内で貯蔵や輸送するのが好ましい。

【0042】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、白色無機微粉末を含有している関係上、混合時には均質であるが、静置状態では白色系無機微粉末が沈降する傾向がある。従って、歯科医院等での使用時には、本材容器を良く振って均質な状態にして使用することが望ましい。

【0043】本発明の半透明性歯牙被覆組成物の適用に当たっては、対象となる歯牙の表面には、予め、漂白処理が行なわれ、歯牙は白色の色調にされる。漂白処理は、過酸化水素や過酸化尿素などの酸化剤のほか、例えば、還元剤や、酸溶液、アルカリ溶液など、従来の他の漂白剤も使用できる。

【0044】漂白後の歯牙は、本発明の半透明性歯牙被



覆組成物が塗液として塗布される。塗布方法は特に、問われないが、例えば、塗布作業には、小筆などでできるだけ薄くかつ均質に塗布するのが好ましい。

【0045】歯牙表面に塗布した組成物の塗膜には、可視光を照射して、被膜に硬化させる。この照射光源には、可視光領域で高出力の光照射器（例えば、クリエイティブ（株）製：品名「キュアリングライトマッハ」、又は、デジタル・メディカル・ダイアグノスティックシステム社（DMD社）製：品名「アポロ95」が利用可能）を使用して、短時間で、特に数秒程度で、照射操作を終えることが可能である。この可視光照射器は、漂白作業に使用する光照射器と兼用することもできる。

【0046】塗布面は、歯牙の漂白処理後、本発明の半透明性歯牙被覆組成物の塗布に先立って、予め乾燥剤（揮発性用溶剤）を使用して歯表面の水分をできるだけ少なくしておくのが、歯牙表面への接着性や被膜耐久性などの点で好ましい。また、歯牙の漂白後、本発明の歯牙被覆組成物塗布に先立って、漂白した歯牙表面をさらにエッチング処理（例えば、燐酸溶液によるエッチング）をしておくと、本歯牙被覆塗膜の歯表面への接着性をより強固にするために有効である。

【0047】このようにして、本発明の漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、漂白後の歯牙へ塗布されて、歯牙表面組織へ浸透して、漂白により生じたマイクロ欠陥を埋めて表面を滑らかに被覆すると共にマイクロ欠陥に浸透充填した塗液硬化物をマイクロアンカーとし強固に根付かせ、表面において硬化被膜の歯牙への密着性を高めているので、塗布後長期に及ぶ被膜耐久性を備えている。しかも漂白後の光乱反射にもとづく白さと類似の白さを付与しているため、漂白直後の白さを減退させることなく、漂白後の変色（後戻り変色）防止が長期にわたり有効に防止できる。さらに加えて、この被膜は、歯牙表面のエナメル質など歯質を補強することになり、う蝕に対する抵抗性を有効に発現し、さらに、ブランク付着をも防止するのに有効である。

【0048】本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、天然歯に対して漂白後の仕上用・後戻り変色防止用としての

みならず、う蝕予防用の塗布材としても有効であり、ブランク付着防止剤としても利用できる。さらに、本発明の半透明性歯牙被覆組成物は、歯牙表面上の塗膜が、外部刺激に対する遮断効果を有するので、知覚過敏防止用の塗布材としても利用できる。

【0049】さらに、う蝕などにより抜髄して生活歯牙固有の光沢を失った天然歯に対しても、表面塗布することにより、光沢及び白色度付与を兼ねた補強材などとして活用でき、審美歯科材料あるいは歯牙ホワイトニング用材料として大変有用である。

【0050】

【実施例】[実施例1] 下記表1に示す組成で、完全密閉型の褐色瓶中でよく攪拌しながら半透明性歯牙被覆組成物を配合調製した。ポリエチレンフィルム上に上記組成物を小筆にて出来るだけ薄くしかも均質に塗付し直径約2cmの円形状とした。その塗付面に歯科用可視光線照射器（DMD社製造：型式アポロ95）を使用して、塗布面の約3mm上方から3秒間光照射する操作を3回繰り返して、硬化させた。

【0051】ポリエチレンフィルム上の硬化膜を、濁度計（ヘーズメーター）（日本電色工業（株）製造：型式1001DP）により全光線透過率を測定し、ポリエチレンフィルムの中の全光線透過率で除したものを硬化膜の光透過率とした。

【0052】次に、抜歯した歯牙表面を十分に水洗後、35%過酸化水素水に5時間浸漬して漂白し、さらに十分に水洗した後アセトンで歯牙表面を脱水した。その歯牙表面に上記の各組成物を小筆にて薄く塗布し、歯科用可視光線照射器（DMD社製造：型式アポロ95）を使用して、塗布面の約3mm上方から3秒間光照射する操作を3回繰り返した。塗付材の歯面への塗付性、可視光線照射後の被膜の均質状況、硬化被膜の表面硬化性、平滑性及び表面色調等を肉眼と触感で観察した。これらの結果を表1と表2に示した。

【0053】

【表1】

サンプル No	多官能性アクリレート		低沸点溶剤		可視光重合開始剤		白色無機微粉末			硬化被膜 の光透過 率 (%)
	種類	重量 部	種類	重量 部	種類	重量部	種類	粒子径 ( $\mu$ )	重量 部	
1	トリメチロールプロパントリメタクリレート	60	メチルメタクリレート	40	カンファキノ	2.0	二酸化チタン	0.02	1.5	93
2	テトラメチロールメタントリアクリレート	70	エチルメタクリレート	30	カンファキノ	1.5	二酸化チタン	4	3.0	81
3	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート + トリエチレングリコールジメタクリレート	40 20	エチルアルコール	40	カンファキノ	2.5	二酸化チタン 被覆雲母	4	5.0	85
4	ジ(メタクリロキシエチル) トリメチルヘキサメチレンジウレタン + ネオペンチルグリコールジメタクリレート	40 10	メチルメタクリレート	50	カンファキノ	1.7	酸化ジルコニウム	4	7.0	67
5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	フルオレノ	2.0	酸化マグネシウム	4	9.5	85
比較例1	—	—	メチルメタクリレート	100	カンファキノ	3.0	二酸化チタン	0.02	2.0	90
比較例2	— (ヒドロキシエチルメタクリレート)	(0.0)	メチルメタクリレート	40	カンファキノ	1.8	二酸化チタン	0.02	3.0	86
比較例3	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	60	エチルアルコール	10	カンファキノ	2.3	二酸化チタン	0.02	4.0	76
比較例4	トリメチロールプロパントリメタクリレート	50	エチルメタクリレート	50	フルオレノ	0.3	二酸化チタン	0.02	2.0	90
比較例5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	カンファキノ	1.5	ヒドロキシアパタイト	4	2.5	70
比較例6	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	カンファキノ	1.3	二酸化チタン	0.02	0.1	99

注：各条件とも硬化促進剤としてp-ジメチルアミノ安息香酸エチルを2重量部配合

【0054】

\* \* 【表2】

サンプル No	歯牙表面への適用試験				
	塗付性	表面硬化性	均質性	平滑性	漂白面色調 との類似性
1	特に良好	良好	特に良好	特に良好	類似
2	良好	良好	良好	良好	類似
3	良好	良好	良好	良好	類似
4	良好	良好	良好	良好	類似
5	良好	良好	良好	良好	類似
比較例1	被膜形成なし				
比較例2	良好	やや不良	不均質	不良	類似
比較例3	不良	不良	不均質	不良	類似
比較例4	良好	やや不良	不均質	不良	類似
比較例5	やや不良	良好	不均質	不良	類似
比較例6	良好	良好	特に均質	良好	やや白さ欠如

【0055】表1と表2により、サンプル1～5は、8～80wt%の多官能系アクリレートモノマーと、16～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、0.5～10wt%の白色微粉末を主成分として構成した半透明性歯牙被覆組成物であるが、それぞれ硬化被膜の光透過率が60～95%の適正範囲内にあり、また、歯牙表面に塗付する場合、塗付性が良く、表面まで十分に硬化した堅固な均質被膜で、しかも、漂白直後の色調が再現されていることが判る。

【0056】表1のサンプル2～5において、白色無機微粉末の粒子径が4ミクロン程度の場合、漂白面の光乱反射類似の白さを発現させるための最低配合量は二酸化チタンが最も少なく済み、また、本発明の範囲内のサンプル1の通り、同じ二酸化チタンでも粒子径が1ミクロン以下の場合には特に配合量が少なくても硬化被膜の透過率が適正域に入り、塗付材の紙面への塗付性や硬化被膜の均質性等で有利であることが判る。

【0057】一方、多官能アクリレートを含まず、低沸点アクリレートと可視光重合触媒との配合（比較例1）では被膜形成ができなかった。単官能アクリレートと該※50

※モノマーの低沸点溶剤と可視光重合開始剤との配合（比較例2）でも本目的に適った堅固な被膜の形成能は得られないことが判る。

【0058】また、多官能アクリレートモノマーと可視光重合開始剤とに、20wt%未満の低沸点溶剤量を配合した組み合わせの例（比較例3）も、歯面への浸透性が不十分であり、且つ、硬化した被膜が不均質で、さらに、表面硬化性も不十分であることが判る。他方、比較例4に示す如く、可視光重合開始剤が0.4wt%未満の量で、被膜形成が不十分であることが判る。

【0059】また、ヒドロキシアパタイト含有量が10wt%を超える例（比較例5）では、硬化被膜の光透過率は適正範囲に入っているものの、塗付性が低下するためか硬化膜の均質性が悪くなるだけでなく、均質性や平滑性も低下する。一方、二酸化チタンが0.1wt%しか含まない例（比較例6）では、硬化被膜の光透過率が99%と高く、漂白後のミクロ欠陥部に透明性レジンが浸透した際、それまで観察されていたミクロ欠陥部の光乱反射に係わる白さが明らかに減退していることが判る。

【0060】[実施例2]実施例1の要領により調製した本発明の半透明性歯牙被覆組成物と、比較例組成物を塗布した各歯牙につき、その被膜形成した測定該当部の5ヶ所を分光光度計(ミノルタ製:分光光度計CM-202)にて測色し、その平均値 $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$ を測定し、次いで、色素ローズベンガルの0.2%水溶液中に37℃で浸漬し保持した。

【0061】そして、一定時間後に前記と同要領にて各々の歯牙表面の測色を行いその平均 $L$ 、 $a$ 、 $b$ を測定し、染色液浸漬前の平均 $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$ との差 $\Delta E$ は、  
次式で求めて、5以上の変色が発現するまでの期間を測\*

\*定した。

$$\Delta E = \left[ (L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 \right]^{1/2}$$

【0062】さらに、別途、抜歯した歯牙表面を、実施例1と同要領で35%過酸化水素で5時間漂白し、水洗と乾燥後に、漂白面を研磨用ポイントで表面研磨し、さらに、48時間水中保管した歯牙のサンプル(未塗布)を準備し、比較例5として同様の実験に供した。試験結果を表2にまとめた。

【0063】

【表3】

サンプル No	塗布後、色素液浸漬試験前 の歯面の表面状況	色素液浸漬試験開始後 $\Delta E$ が5以上になるまでに要する期間	
		色素液温度 37℃	色素液温度 50℃
1-1	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	1ヶ月以上
1-2	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	25日
1-3	平滑で光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-4	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-5	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
比較例1	殆ど薄膜化せず	2日	2時間
比較例2	光沢のないべたついた面	4日	1日
比較例3	不均質でやや凹凸あり	5日	1日
比較例4	光沢のない面	6日	2日
比較例5	不均質でやや凹凸あり	10日	3日
比較例7 (未塗布)	未塗付(漂白面)	2日	3時間

【0064】表3においては、従来法の未塗布の比較例7が、歯牙の漂白後の表面研磨操作に労力を費やして、しかも、37℃色素液中に浸漬するまでに48時間を保持したにもかかわらず、浸漬して2日後には $\Delta E$ が5以上に変色したことが認められる。

【0065】これに対して、表3から、本発明のサンプル1～5を使用した歯牙は、歯牙の漂白後、その表面研磨操作を行うことなく、本発明の半透明性歯牙被覆組成物を塗布した直後から上記の色素液中に37℃で浸漬保持し、しかも、その後2ヵ月間の浸漬期間を経過したが、それにもかかわらず、 $\Delta E$ が5以下であり、表面が変色するのが殆ど認められなかった。このことは、本発明の半透明性歯牙被覆組成物が歯牙漂白面のミクロ欠陥部に良く浸透し、長期間留まっていることを裏付ける。他方、本発明範囲外の組成物(比較例1～5)を塗布した歯牙は、比較的短期間で $\Delta E$ が5以上となり変色が進行した。

【0066】[実施例3]浸漬する染料液の保管温度条件を50℃とすることを除いて、実施例2と同要領にて試験を行った。その結果についても表2の通り、全体の傾向としては実施例2の結果と同様である。さらに、本

※発明の範囲内のサンプル1～5を塗布した歯牙は、本発明の多官能アクリレートモノマーとしては3官能以上の多官能アクリレートモノマーを適用し、低沸点溶剤としては沸点が120℃以下のアクリレートモノマーを使用し、白色微粉末として1ミクロン以下の二酸化チタン微粉末を使用し、さらに、本発明の可視光重合触媒としてはカンファキノンを適用したときに(本発明のサンプル1)、漂白面色調と類似の色調を再現しかつ漂白後の歯牙の変色防止するのに一層効果的であることが判る。

【0067】[実施例4]実施例1のサンプル3の組成物100重量部に、フェニル(2-メタクリロキシエチル)アシッドフォスフェートを2重量部を添加して、その組成物をサンプル6とし、このサンプル6は、実施例1の方法と同じ要領で、漂白歯に塗布し、実施例3に記載されたと同要領で、50℃の0.2%ローズベンガル水溶液に浸漬し、変色状況を実施例2記載の方法にて測定した。その結果は表4の通りで、磷酸エステル系接着ポリマーによる硬化被膜の歯質への接着増進効果が判る。

【0068】

【表4】

15

16

サンプル No	主成分	添加した磷酸エステル系接着性単量体		色素液浸漬試験開始 後ΔEが5以上にな るまでに要する期間 (色素液温度50℃)
		種 類	添加量 (重量部)	
6	サンプル3 と同じ	フェニル(2-メタクリロキシ エチル) アシッドホスフェート	2	1ヶ月以上

【0069】表3より、上記の磷酸エステルモノマーを添加したサンプル6は、その基剤としてのサンプル3(表2)に比して変色防止効果が高いことが認められる。

【0070】〔実施例5〕抜歯された歯牙のなかで抜髄のため既に光沢を失いしかも白さが減退し幾分黄色っぽい天然歯牙を十分に水洗した後、その歯牙表面に30%磷酸水溶液塗付による磷酸エッチングを30秒施し、水洗後アセトンで歯面の水分を脱水し、実施例1のサンプル1を小筆にて薄く塗布した。次に歯科用可視光線照射器(実施例1と同様：アポロ95)を使用し、それぞれの塗布面の約5mm上方から3秒間の光照射を3回繰り返した。その後その歯牙表面を観察すると健全歯同様の白さと光沢を有する面が発現した。その歯牙を37℃水中に浸漬前し、1ヶ月後にその表面を観察したが、歯牙表面の白さと光沢は十分に維持されていた。

【0071】

【発明の効果】本発明の歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、所定組成の多官能アクリレートモノマーと、低沸点溶剤と、可視光重合開始剤と、白色系無機粉末を主成分として含有するので、漂白歯牙に塗布し十

\*分に浸透させた後可視光照射をするだけで、下記特性を有する被膜を硬化させ、定着することができる。

【0072】本発明の歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物は、歯牙上に形成した表面被膜が、漂白歯牙への浸透性を有し、漂白歯表面の光乱反射にもとづく白さと類似の白さを発現しつつ、歯牙表面を平滑にして、汚染を防止しないしは遅延させて、漂白後の色戻りを防止することができる。

【0073】本発明の半透明性歯牙漂白後仕上用の歯牙被覆組成物は、光照射による硬化被膜の形成後は歯牙表面を長期間にわたり平滑に保つことにより、仕上げ研磨を省略し得て、仕上げ後に患者が食べ物について特別な注意を払う必要もなく、しかも長期間にわたり漂白歯牙の変色(後戻り変色)防止することができる。

【0074】本発明は、さらに、歯質強化、知覚過敏防止やブランクの付着防止にも有用な歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物を提供することができる。

【0075】本発明は、歯牙漂白後仕上用の半透明性歯牙被覆組成物の他、歯牙ホワイトニング材、歯牙う蝕防止材、知覚過敏防止材やブランク付着防止材をも兼ねることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 安田 徳元  
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会社  
社関西新技術研究所内  
(72)発明者 川原 大  
大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人  
臨床器材研究所内  
(72)発明者 中井 宏昌  
大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人  
臨床器材研究所内

Fターム(参考) 4C089 AA20 BA06 BC02 BD08 BD09  
CA03 CA10  
4J038 FA121 FA141 FA161 FA171  
HA186 HA216 HA286 HA416  
HA446 HA546 HA556 JA03  
JA19 JA33 JA34 JA56 JB06  
JC18 KA03 KA04 KA06 KA08  
KA12 KA15 KA20 NA01 NA02  
NA17 PA17 PB01 PC11